

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-224831

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/038

(21)Application number : 10-024725

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 05.02.1998

(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA  
NISHIOKA MASAOKI  
MIZUGUCHI JUNKO  
FUKUNAGA HIROSHI

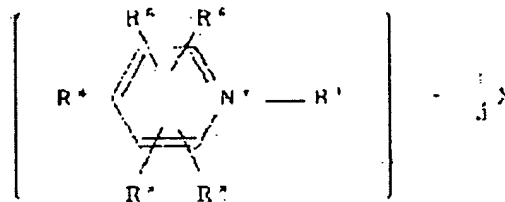
## (54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTROLYTE AND THE CAPACITOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable an electric double layer capacitor to be enhanced in capacity, electrochemical cycle properties, and stability, by a method wherein pyridinium salt represented by a formula and as small in size as cation applicable to the surface fine holes of a carbon material is used as electrolyte dissolved into non-aqueous electrolyte in a specific range of concentration.

SOLUTION: Pyridinium salt represented by a formula is dissolved as supporting electrolyte into a nonaqueous organic solvent in a concentration range of 0.5 to 5 mol/L.

In a formula, R1 to R6 denote each separately hydrogen, halogen, a nitro group, a cyano group, an amino group, a sulfonyl group, a sulfonate or an alkyl group or an alkoxy group whose number of carbon elements is 1 to 10 or an allyl group whose number of carbons is 6 to 10. These groups may be a perfluoro substitution product or a fluoro substitution product where hydrogen is substituted with F, bonds such as ether, ester, amide, and sulfone may be contained in an alkyl group or an alkoxy group, X denotes a monovalent or a bivalent anion, and a letter j denotes the valence number of X.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-224831

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F 1

H 0 1 G 9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-24725

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月5日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西岡 正明

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 水口 純子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用電解液および該コンデンサ

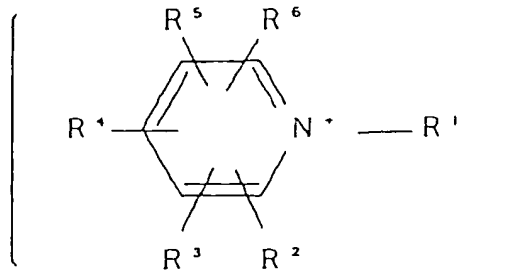
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電気二重層コンデンサとしての容量が大きくかつ電気化学的サイクル特性が良く、安定性に優れた電気二重層コンデンサ及びその非水電解液を提供することを目的とする。さらに、詳しくは本発明は使用電圧範囲が広く、高容量で取り出し電流が大きく、温度特性が良好で長寿命の高信頼性、高性能電気二重層コンデンサを得ることを課題とする。

【解決手段】 本発明は、該コンデンサ用の非水電解液として、低温で高イオン伝導度を有する安定性の優れた非水ピリジニウム系電解液を特定濃度範囲内において使用することによって上記コンデンサを提供する。すなわち、本発明の電解質組成物は、非水系電解液に特定構造のピリジニウム塩を0.5mol/L以上、5mol/L以下の濃度の範囲で溶解してなることを特徴として上記課題を達成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶媒と支持電解質からなる電気二重層コンデンサ用の電解液組成物において、非水系有機溶媒に \*



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホニル基、スルホン酸エステル基もしくは炭素数 1 ~ 10 の飽和もしくは不飽和のアルキル基または同アルコキシ基、または炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。前記アルキル基、アルコキシ基及びアリール基は、該水素基が F で置換したパーフルオロ置換体またはフルオロ置換体であってもよく、またアルキル基またはアルコキシ基中にはエーテルまたはエステル、アミド、スルホンの各結合を任意な位置に含んでも良い。X は一価または二価のアニオンを表し、添字 j は X の価数を表す) で表されるピリジニウム塩を、0.5 mol/L 以上、5 mol/L 以下の濃度範囲で溶解してなることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 前記請求項中の X が、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、または  $RfSO_3^-$ 、 $(RfSO_2)_2N^-$ 、 $RfCO_2^-$  ( $Rf$  は炭素数 1 ~ 8 のフルオロアルキル基) から選ばれるアニオンであることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 3】 前記請求項中の有機溶媒が、エチレンカーボネート及び/またはプロピレンカーボネートから選ばれる環状炭酸エステル溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 2 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 4】 非水電解液中の含水率が、50 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 5】 非水電解液の粘度が、25℃において 0.3 ~ 100 cP の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 6】 非水電解液のイオン伝導度が、25℃の温度において 10 ~ 100 mS/cm の範囲の特性を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 7】 非水電解液に、非電子伝導性の無機酸化物微粒子を添加処理、または該無機酸化物微粒子であらかじめ不純物の吸着処理を施したことを特徴とする請求

\* 支持電解質として、下記の一般式 (1)

【化 1】

$$\cdot \frac{1}{j} X \quad (1)$$

項 4 記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液。

【請求項 8】 イオン伝導性材料を含む電解液を含浸した分極性電極材料、セパレータ及び集電体が配設される電気二重層コンデンサにおいて、該電解液として前記請求項 1 ~ 7 記載の非水電解液が使用されてなる電気二重層コンデンサ。

【請求項 9】 分極性電極材料として、その比表面積が 500 m<sup>2</sup>/g 以上である炭素材料を用いることを特徴とする請求項 8 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 10】 分極性電極材料として、細孔径が 30 Å 以下である炭素材料を用いることを特徴とする請求項 8 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 11】 分極性電極材料として、細孔容積が 0.7 ~ 0.9 cc/g である炭素材料を用いることを特徴とする請求項 8 記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層コンデンサ用の非水電解液及びそれを用いた電気二重層コンデンサに関する。さらに詳しくは、有機溶媒とピリジニウム塩系の電解質塩を含む非水電解液及びそれを用いた電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、メモリーバックアップ電源用などに、活性炭、カーボンブラックなど比表面積の大きい炭素材料を分極性電極材料として、その間にイオン伝導性溶液を配置した電気二重層コンデンサが多用されており、例えば、第 173 回エレクトロケミカルソサエティ・ミーティング予稿集 (米国アトランタ市、ジョージア州、1998 年 5 月発行、第 18 号誌) には、硫酸水溶液を用いた電気二重層コンデンサが記載されている。また、機能材料誌 (1989 年 2 月号 33 頁) には、炭素系分極性電極と非水電解液を用いた電気二重層コンデンサが報告されている。非水電解液は、硫酸水溶液に比較してイオン伝導度は低いものの耐電圧が大きく、電気二重層コンデンサの使用電圧及び容量が大きくなることから注目されており、種々の電解質塩、有機溶媒に関する研究開発が盛んに行われている。電解質塩としては、例えば第 4 級アンモニウムカチオンからなる電解質系

(例えば、特開昭49-68254号公報や特開昭61-204927号公報)や第4級ホスホニウム塩等のリン系電解質が、有機溶媒への溶解性や解離度、電気化学的安定域が広いことからよく用いられている。また、有機溶媒としては、高誘電率で電気化学的安定範囲が広く、高沸点であるものが望まれており、例えばプロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(γBL)等の環状炭酸エステル類またはラクトン類が用いられている。

【0003】しかしながら、現在用いられている非水電解液系電気二重層コンデンサでは、電解液のイオン伝導度が低く、取り出し電流の点で不十分であった。また、電解液のイオン伝導度が低いことから、目標通りの電気二重層容量が得られず、コンデンサ容量が低いという問題を残していた。また、低温で電解質塩が結晶化しやすい為、低温での特性にも問題があった。さらに、電解質塩の酸化還元に対する電気化学的安定性や熱的安定性が不十分であり、電気二重層コンデンサとしての耐久性、長期信頼性にも問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、本発明は、電気二重層コンデンサとしての容量が大きくかつ電気化学的サイクル特性が良く、安定性の優れた電気二重層コンデンサ及びその非水電解液を提供することを目的とする。特に、本発明では、低温で高いイオン伝導度を有する安定性の優れた電気二重層コンデンサ用の非水電解液を提供することによって上記コンデンサを提供する。さらに、詳しくは本発明は前記非水電解液を用いることにより使用電圧範囲が広く、高容量で取り出し電流が大きく、温度特性が良好で長寿命の高信頼性、高性能な電気二重層コンデンサを得ることを課題とする。

【0005】

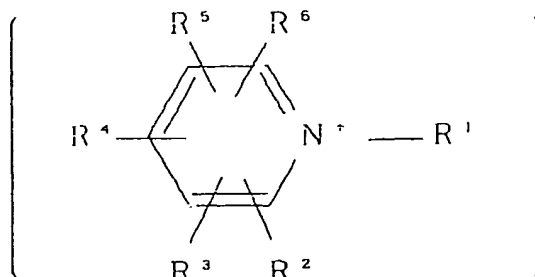
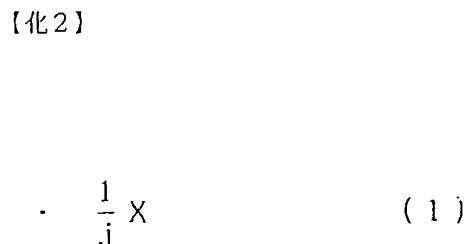
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、電気二重層コンデンサに用いる非水電解液として、炭素材料の表面微細孔径にサイズ

的に適合し得るカチオンサイズの小さいビリジニウム塩を電解質として特定濃度範囲内で用いることにより、使用電圧範囲が広く、高容量で取り出し電流が大きく、温度特性が良好で、長寿命で信頼性の優れた電気二重層コンデンサを提供できることを見出した。

【0006】ビリジニウム塩の電解コンデンサ電解液への応用検討は古くから行われており、例えば特開昭61-32509号公報、特開昭62-18018号公報などがある。しかしながら、これら例示の電解液は電解コンデンサ用の電解液であり、本願の電気二重層コンデンサとは電解質への要求性能が異なる。一方、特開平1-274412号公報には、電気二重層コンデンサ用の電解質の例として、4フッ化ホウ酸メチルビリジニウムまたは4フッ化ホウ酸エチルビリジニウムが例示されている。しかしながら、性能上の特徴や使用における電解液濃度など一切説明されておらず、充分開示されていない。次に、1997年第38回電池討論会の予稿集(講演番号3B10、279頁、1997年11月11日~13日、大阪)では、N-ブチルビリジニウムBF<sub>4</sub>塩が室温で熔融となることに着目してこれを溶媒に使用する方法が開示されているが、本発明のような電気二重層コンデンサ用電解質としての使用は全く述べられていない。

【0007】本発明では、該ビリジニウム系塩を用いた電気二重層コンデンサ用電解液の特徴を明確にし、その化合物及び電解液組成等を適正化した。また、該ビリジニウム塩系電解液と炭素電極材料との組み合わせも検討した。すなわち、本発明は、以下の電気二重層コンデンサ用の電解液及び該電解液を配した電気二重層コンデンサを提供する。

【0008】具体的には、(1)溶媒と支持電解質からなる電解液組成物において、非水系有機溶媒に支持電解質塩として、下記の一般式(1)



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホニル基、スルホン酸エステル基もしくは炭素数1~10の飽和もしくは不飽和のアルキル基または同アルコキシ基、または炭素数6~10のアリール基である。前記アルキル基、アルコキシ基及びアリール基は、該水素基がFで置換したパーフルオロ置換体またはフル

オロ置換体であってもよく、またアルキル基またはアルコキシ基中にはエーテルまたはエステル、アミド、スルホンの各結合を任意な位置に含んでも良い。Xは一価または二価のアニオンを表し、添字jはXの価数を表す)で表されるビリジニウム塩を0.5mol/L以上、5mol/L以下の濃度範囲で溶解して使用することを特徴とする電気二重層コンデンサ用の非水電解液を提供す

る。(2) 前記一般式中のXが、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、または $\text{RfSO}_3^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{RfCO}_2^-$  (Rfは炭素数1~8のフルオロアルキル基) のアニオンであることを特徴とする前記(1)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液、及び(3)前記記載の有機溶媒が、エチレンカーボネート及び/またはプロピレンカーボネートから選ばれる環状炭酸エステル溶媒を含むことを特徴とする前記(1)~(2)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液、及び(4)非水電解液中の含水率が、50 ppm以下であることを特徴とする前記(1)~(3)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液、(5)非水電解液の粘度が、25℃において0.3~100 cPの範囲であることを特徴とする前記(1)~(3)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液、(6)非水電解液のイオン伝導度が、25℃の温度において10~100 mS/cmの範囲の特性を有することを特徴とする前記(1)~(3)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液、(7)非水電解液に、非電子伝導性の無機酸化物微粒子を添加処理、または該無機酸化物微粒子であらかじめ不純物の吸着処理を施したことを特徴とする前記(4)記載の電気二重層コンデンサ用の非水電解液を提供する。さらに、(8)イオン伝導性材料を含む電解液を含浸した分極性電極材料、セパレータ及び集電体が配設される電気二重層コンデンサにおいて、該電解液として前記(1)~(7)記載の非水電解液が使用されてなる電気二重層コンデンサ、及び(9)分極性電極材料として、その比表面積が500  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上である炭素材料を用いることを特徴とする前記(8)記載の電気二重層コンデンサ、(10)分極性電極材料として、細孔径が30 Å以下である炭素材料を用いることを特徴とする前記(8)記載の電気二重層コンデンサ、(11)分極性電極材料として、細孔容積が0.7~0.9  $\text{cc/g}$ である炭素材料を用いることを特徴とする前記(8)記載の電気二重層コンデンサを提供する。

[0009]

【発明の実施の態様】以下に本発明の具体的内容を詳細に説明する。

#### [1] 非水電解液

本発明の電気二重層コンデンサに用いる非水電解液は、(a)ビリジニウム塩系電解質塩、(b)有機溶媒を必須成分とする。

[0010] 以下、各成分について詳述する。

#### (a) ビリジニウム塩系電解質塩

本発明の電気二重層コンデンサ用非水電解液に使用する電解質塩は、前記一般式(1)で表されるビリジニウム塩が有用であり、ビリジニウムカチオンにおける置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ の炭化水素基が炭素数として大きくなれば、有機溶媒への溶解性は一般的に高くなるが、一方カチオンとしてのイオン半径が大き

くなり、逆に電気二重層の形成能力が小さくなる傾向にある。また、 $\text{R}^1$ の炭素数によってビリジニウム塩の融点が大きく変わり、室温で熔融状態にあるものもあり、低温での結晶化を防ぎ、低温特性を向上することもできる。例えば、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が全て水素であり、 $\text{R}^1$ がブチルの場合は、その融点が室温以下となる(例えば、実施例10及び実施例1、2、6を比較参照)。該ビリジニウムカチオンの置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ の少なくとも1つの置換基が水素または炭素数1以上6以下の飽和または不飽和のアルキル基、または同アルコキシ基、または炭素数6~10から成るアリール基、あるいはパーフルオロ置換の前記置換基の場合、該化合物のカチオンサイズが細孔径より小さく、多孔質内部の表面上において電気二重層を形成する上でうまく整合(マッチング)し、非水溶媒への溶解性が高く、安定性が良好なビリジニウム塩を与え、その結果電気二重層コンデンサとしての低温特性または耐環境特性が良好であり、電気容量(能力)が高くなり、特に好ましい。

[0011] また、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ の少なくとも1つの置換基にアミノ基、アルコキシ基(オキシアルキレン基を含む)、アルキル基等の電子供与性基を導入することにより、ビリジニウムカチオンが還元されにくくなり、また、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホニル基、スルホン酸エステル基、フルオロアルキル基等の電子吸引性の基を導入することにより、酸化されにくくなり、使用する溶媒や電圧範囲等との組み合わせに応じて、酸化還元に対する安定性を制御できる。上記一般式(1)で表されるビリジニウム塩において一価のアニオンXとしては、特に限定されるものではないが、有機溶媒中での解離度や安定性及び移動度から、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 等のフッ化無機アニオン、 $\text{AlCl}_4^-$ 等のクロル化無機アニオン、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、有機酸アニオン(例えば、蟻酸、酢酸等の有機カルボン酸または $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、トルエンスルホン酸等のスルホン酸など)、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等のフルオロアルキルスルホン酸、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 等のフルオロアルキルカルボン酸、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等のフルオロアルキルスルホニルイミド、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等のハロゲンイオンが有用される。また、同じく二価アニオンとしては、 $\text{SO}_4^{2-}$ が挙げられる。その中で、特に $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、フルオロアルキルスルホニルイミドが安定性の点で良好であり、イオン伝導性が高いため好ましい。

[0012] 以下、本発明において有用なビリジニウム塩化合物を例示すると、N-メチルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、N-エチルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、N-プロピルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、N-ブチルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、N-ペンチルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、N-アリルビリジニウム $\text{BF}_4$ 塩、2-メトキシ-N-エチルビリジニ

ウムBF<sub>4</sub>塩、2-エトキシ-N-メチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、4-メチル-N-メチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、4-エチル-N-メチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、3-シアノ-N-エチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、3-ブromo-N-ブチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、4-メチル-N-エチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、2-メトキシ-N-メチルピリジニウムBF<sub>4</sub>塩、N-メチルピリジニウムPF<sub>6</sub>塩、N-エチルピリジニウムPF<sub>6</sub>塩、N-ブチルピリジニウムPF<sub>6</sub>塩、N-メチルピリジニウムCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩、N-エチルピリジニウムCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩、N-ブチルピリジニウムCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩、4-メチル-N-メチルピリジニウムCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩、2-メトキシ-N-メチルピリジニウムCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩、N-エチルピリジニウム(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N塩が挙げられる。

【0013】これらピリジニウム塩は、電気二重層コンデンサ中の非水電解液中の濃度として0.5mol/L以上、5mol/L以下が好ましく使用され、さらに望ましくは1.0mol/L以上、4mol/L以下の濃度で用いられる。ピリジニウム塩の濃度が5mol/Lより高濃度になると、有機溶媒に溶解しにくくなり、また溶解しても電解液の粘度が高くなるためにイオンの移動過程が大きく阻害される。逆に0.5mol/Lより低濃度の使用になると、イオンの絶対量が不足する結果電解液としてのイオン伝導度が小さくなったり、炭素電極への二重層容量(能力)が低下する。

#### 【0014】(b) 有機溶媒

本発明の電気二重層コンデンサに用いる非水電解液中の有機溶媒としては、ピリジニウム塩の溶解性が高く、電気二重層コンデンサの作動電圧範囲で安定なものなら使用の制限を受けない。すなわち、誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。また、高沸点、低融点で使用温度範囲が広く、安全性に優れている方が好ましい。このような有機溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビスメトキシエチルカーボネート、エチルメトキシエチルカーボネート等の環状及び/または鎖状カーボネート類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、1,2-ジメトキシエタン等の環状及び/または鎖状エーテル類、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等の脂肪族及び/または芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシドやスルホラン等の硫黄化合物類、リン酸エステル類等が挙げられる。これらの中で、カーボネート類、エーテル類、オリゴエーテル類、ラクトン類が好ましく、さらに望ましくはカーボネート類、ラクトン類であり、特に望ましくはプロピレン

カーボネートまたはプロピレンカーボネート(PCと略する)とエチレンカーボネート(ECと略する)の混合溶媒が挙げられる。PCやECは、特に誘電率が高く電気化学的な安定電位範囲が広く、高沸点で使用温度範囲が広く、安全性、コスト面に優れているという点で好ましい。

#### 【0015】(C) 無機酸化物微粒子

##### (C-1) 無機酸化物微粒子の種類及びその処理

本発明の非水電解液を処理もしくは添加すべく低含水率で非電子伝導性の無機酸化物微粒子としては、大きな比表面積を有することが望ましい。本発明においては、BET法による比表面積において50m<sup>2</sup>/g以上の値を有する微粒子を用いることが有用である。無機酸化物微粒子は、最大粒径において1μm以下のものが適正に用いられるが、望ましくはより粒径の小さい方が良く、さらに望ましくは0.1μm以下の微粒子が好適に用いられる。また、本発明では、無機酸化物微粒子は、その表面の吸着水を除去した低含水系の状態で使用することが必要である。具体的にはカールフィッシャー法により測定した含水率の値においては、5000ppm以下が好ましい。

【0016】また、無機酸化物微粒子は、高比表面積で吸着水が低減された表面活性の高いものとすることにより、電解液のみではなく電気二重層コンデンサ内の不純物(特に水分や遊離酸、遊離塩基)を非常によく吸着することができる。その結果、封止材料や他の部品材料の劣化を低減することに大きな効果を発揮し、コンデンサの寿命が大きく改善できる。無機酸化物微粒子の含水率低減は、微粒子粉末を熱処理することにより簡便に行なうことができる。即ち、熱処理により無機酸化物微粒子の表面吸着水が容易に低減できることから、他材料に拡散する遊離水分を抑えることができるばかりでなく、他材料から搬入を受ける不純物を吸着することができ、結果的に非水電解液及び/または該コンデンサ系内の安定性を格段に向上させることができる。好ましい熱処理の温度、処理時間は用いる無機酸化物微粒子の形状や種類によって異なるが、通常100~1200℃の範囲で2時間~300時間程度行なえば良く、さらに望ましくは500~1000℃の範囲がよい。熱処理温度はできるだけ高い方が好ましいが、1200℃を越えると無機酸化物微粒子の焼結が進み、また表面の活性も低下するので好ましくない。また、熱処理時の雰囲気は特に限定されず、減圧、空气中、または不活性雰囲気中で行えるが、熱処理後は水分の再吸着等を防止するため、露点-30℃以下の雰囲気を取扱う必要があり、特に露点-50℃以下で取り扱うことが好ましい。

【0017】本発明で使用する無機酸化物微粒子の形状は特に限定されず、球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒状ないし棒状等の種々の形状のものをを用いることができる。本発明で使用する無機酸化物微粒子は、非電子

伝導性で電気化学的に安定なものが選ばれる。また、イオン伝導性のものがさらに好ましい。このような無機酸化物微粒子の例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -アルミナ等のアルミナ系微粒子、シリカ系微粒子、チタニア系微粒子、マグネシア系微粒子、及びこれらの複合酸化物微粒子等のイオン伝導性または非電導性酸化物微粒子が挙げられる。これらの中では、アルミナ系微粒子、マグネシア系微粒子が安定性に優れ、電解質イオンとの相互作用が大きく好ましい。特にアルミナ系微粒子の表面は電解質アニオンとの親和性が高く、特にカチオンの束縛を減少させ、カチオンの移動度を向上することができる。

【0018】アルミナ系微粒子の具体例としては、固相法、気相法等の種々の製法で得られる $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子が挙げられる。この中で比表面積が大きく、表面活性の大きいデグサ社製のアルミニウムオキシドC（商品名）、昭和電工（株）製UA-5805等の $\gamma$ 型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子が、本発明の電気二重層コンデンサに用いられる電解液には適している。マグネシア系微粒子の具体例としては協和化学製のキョーワマグ（酸化マグネシウム粉末）、キョーワード（ハイドロタルサイト：マグネシウム/アルミニウム複合酸化物粉末）が挙げられる。シリカ系微粒子の具体例としては、比表面積が大きく、表面活性の大きいデグサ社製のアエロジル（商品名）が挙げられる。

【0019】（C-2）非水電解液への配合及びまたは処理

本発明の電気二重層コンデンサにおいて、無機酸化物微粒子の非水電解液への配合はその粘度が低くなるように調整しながら行われる。即ち、一般的に電気二重層コンデンサには、系内における電気化学反応を効率的に行なうために分極性電極やセパレータが多孔質のもの、あるいは微孔性のものが多く用いられるために、使用すべく電解液の粘度が高過ぎると、それらへの含浸を行ないにくくなり好ましくない。また、電解液粘度が増すとイオンの移動度も一般的には低下する傾向を示す。このため有機電解液の粘度は、室温において100cps以下から0.3cps以上（回転粘度計でのずり速度が20～400s<sup>-1</sup>の場合）が好ましく、さらに望ましくは50cps以下の低粘度電解液がよい。このように、無機酸化物微粒子の添加は、有機電解液の粘度を上昇させる結果、電解液のイオン伝導性を低下させるという問題を惹起する。従って、これを考慮した無機酸化物微粒子の好ましい添加量は、重量濃度当たり0.5～30重量%であり、1～10重量%の範囲が特に好ましい。

【0020】次に、無機酸化物微粒子の利用における別の形態として、無機酸化物微粒子を非水電解液に添加して系内の不純物を吸着させた後これを除去することにより、安定性に優れた効果を誘起する非水電解液を提供することができる。本発明においては、無機酸化物微粒子の除去方法は特に制限されず、公知な濾別法や遠心分離

法でも良い。但し、作業環境を水分等の不純物が再混入しないように管理し、例えば露点が低く不活性雰囲気で処理する必要がある。

【0021】（d）電気二重層コンデンサの基本構成及びその材料

まず、本発明の電気二重層コンデンサの構成について説明する。本発明の電気二重層コンデンサは、図1の概略断面図に示すように、分極性電極2を平行に配置しその間にイオン伝導層3を介設した構造を取っている。分極性電極2の外表面は集電体1に接しており、各集電体からはリード線5が引き出されており、コンデンサ全体は絶縁性樹脂封止剤4により封止されている。図1において、集電体1は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。このような材料の例としては、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。分極性電極2は、炭素材料等の分極性電極材料を高分子バインダー中に分散し成形したものに本発明の非水電解液を含浸したものをを用いる。高分子バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルブチラール、EPDM、PMMA等の高分子材料を用いることができる。

【0022】イオン伝導層3は、慣用のセパレータ材料、例えば、後述の多孔性高分子フィルムに本発明の非水電解液を含浸したものをを用いる。使用する多孔性高分子フィルムとしては、できるだけ薄く、多孔性でかつ高強度のものが好ましく、ポリプロピレン製不織布等の多孔性ポリオレフィンフィルム、セルガード（商品名）等のポリオレフィン製マイクロボラスフィルム、多孔性ポリテトラフルオロエチレンフィルム等の多孔性フッ化カーボン系高分子フィルム、ナイロン不織布、ポリエステル性不織布等が挙げられるが、安定性の面でポリオレフィン製多孔性フィルム及びまたはマイクロボラスフィルム及びまたは多孔性フッ化カーボン系高分子フィルムが好ましい。また、その空孔率は、10～90%程度あればよいが、強度の許す限りできるだけ空孔率の大きいものがよいので、好ましい空孔率の範囲は40～90%の範囲である。通常、イオン伝導層3の厚みは5～1000 $\mu$ m程度であり、10～50 $\mu$ mが好ましく、上述した多孔性高分子フィルム製セパレータの厚みも10～50 $\mu$ mの範囲のものが好ましい。

【0023】分極性電極材料としては、比表面積が大きく細孔容積が大きい炭素材料を使用すると電気二重層の容量が大きくなり好ましい。すなわち、好ましい比表面積は500m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは5000m<sup>2</sup>/g以下であり、好ましい細孔容積は0.7～0.9cc/gである。しかしながら、あまり大きい細孔の炭素材料を使用して細孔容積を大きくしても比表面積が大きくなりないので非効率である。従って、本発明のピリジニウ



ム塩のカチオン及びアニオン種はイオン半径において概ね10Å程度であり、従って細孔径が約30Å程度の微細孔構造を多く有する炭素材料が好ましい。本発明の分極性電極材料として用いられる炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等の各種高分子高温焼成体を挙げることができる。これら、炭素材料を一般的な賦活処理や熱処理で上述の好ましい細孔まで活性化させて用いる。さらに、本発明の電気二重層コンデンサには、前述の低含水率無機酸化物微粒子を所定量含有させた非水電解液を用いることもできる。かかる非水電解液を用いることにより、コンデンサ内の不純物を低減乃至除去でき、安定性、安全性、信頼性が向上する。また、無機酸化物微粒子と電解質イオンの相互作用により、イオン移動度が向上し、電流特性が向上する。なお、本発明の電気二重層コンデンサは、図1に示すシート型に限らず、チップ型、コイン型、角型、円筒型等いかなる形状でもよい。また、各種の大きさのものを製造することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において含水率はカルフィッシャー法により測定した。融点及び分解温度の測定は、示差走査熱量分析装置（DSC）及び熱重量分析（TGA）を用いて行った。

#### 【0025】（実施例1）

N-エチルピリジニウムBF<sub>4</sub>（EPBと略する）の合成

100.0g（0.53モル）のN-エチルピリジニウムブロマイドを42% HBF<sub>4</sub>水溶液133.4g（0.64モル）に溶解させ、水浴中にて30% H<sub>2</sub>O水36.2g（0.319モル）を滴下し、室温で30分間攪拌した。エバポレータでBr<sub>2</sub>を除去した後、水100mlを加えて濃縮し、さらにトルエンを加えて共沸させ水分を除去した。IPAを加え再結晶し白色結晶74.1gを得た。結晶が目的物であることを以下の分析から確認した。

<sup>1</sup>H-NMR（D<sub>2</sub>O溶媒中、DSS基準で単位はppm、以下t=3重線、q=4重線、m=多重線を意味する）：1.6（t, -CH<sub>3</sub>）、4.6（q, -NCH<sub>2</sub>-）、8.1~8.9（m, ピリジン環5H）、IR：BF<sub>4</sub><sup>-</sup>（1050~1100cm<sup>-1</sup>）、元素分析（C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N・BF<sub>4</sub>、計算値（C：43.1、H：5.2、N：7.2）、実測値（C：43.3、H：

5.4、N：7.5）、融点58℃、熱分解点（TGA観測）274.8℃。

#### 【0026】（実施例2）

N-プロピルピリジニウムBF<sub>4</sub>（PPBと略する）の合成

79.0g（1.00モル）のピリジンをメタノール200mlに溶解し、N-プロモプロパン147.6g（1.20モル）を滴下し、室温で1時間攪拌し、濃縮後、N-プロピルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。このN-プロピルピリジニウムブロマイドとHBF<sub>4</sub>水溶液で実施例1と同様の方法により処理し、PPBの粘調な液体128.3gを得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

<sup>1</sup>H-NMR、（D<sub>2</sub>O溶媒、DSS基準で単位はppm）：0.9（t, -CH<sub>3</sub>）、2.1（m, -CH<sub>2</sub>-）、4.6（s, -NCH<sub>2</sub>-）、8.1~8.8（m, ピリジン環5H）、IR：BF<sub>4</sub><sup>-</sup>（1050~1100cm<sup>-1</sup>）、元素分析（C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N・BF<sub>4</sub>、計算値（C：46.9、H：4.9、N：6.8）、実測値（C：46.7、H：5.2、N：6.9）、融点3.0℃、熱分解点（TGA観測）316.0℃。

#### 【0027】（実施例3）

3-シアノ-N-エチルピリジニウムBF<sub>4</sub>（CEPBと略する）の合成

3-シアノピリジン50.0g（0.48モル）をメタノール100mlに溶解後、1-ブロモエタン62.8g（0.58モル）を滴下し、室温で1時間攪拌、濃縮後、3-シアノ-N-エチルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。この3-シアノ-N-エチルピリジニウムブロマイドとHBF<sub>4</sub>水溶液を、実施例1と同様の方法で処理し、CEPBの白色結晶85.1gを得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

<sup>1</sup>H-NMR（D<sub>2</sub>O溶媒、DSS基準で単位はppm）：1.6（t, -CH<sub>3</sub>）、4.6（q, -NCH<sub>2</sub>-）、8.1~8.9（m, ピリジン環4H）、IR：BF<sub>4</sub><sup>-</sup>（1050~1100cm<sup>-1</sup>）、元素分析（C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>・BF<sub>4</sub>、計算値（C：43.7、H：4.1、N：12.7）、実測値（C：43.5、H：4.4、N：12.3）、熱分解点（TGA観測）283.2℃。

#### 【0028】（実施例4）

3-プロモ-N-エチルピリジニウムBF<sub>4</sub>（BEPBと略する）の合成

3-プロモピリジン80.0g（0.51モル）をメタノール100mlに溶解後、1-ブロモエタン61.1g（0.56モル）を滴下し、室温で1時間攪拌、濃縮後、3-プロモ-N-エチルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。この3-プロモ-N-エチルピリジニウムブロマイドとHBF<sub>4</sub>水溶液を実施例1と同様の方法で処理して、BEPBの白色結晶110.3gを得

た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 1.6 (t,  $-\text{CH}_3$ ), 4.6 (q,  $-\text{NCH}_2-$ ), 8.1~8.9 (m, 4H), IR:  $\text{BF}_4^-$  ( $1050\sim1100\text{cm}^{-1}$ ), 元素分析 ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{NBr}\cdot\text{BF}_4$ , 計算値 (C: 30.7, H: 3.3, N: 5.1), 実測値 (C: 30.8, H: 3.5, N: 4.8)), 熱分解点 (TGA 観測) 250.2℃。

#### [0029] (実施例5)

4-メチル-N-エチルピリジニウム  $\text{BF}_4$  (MEPB と略する) の合成

4-メチルピリジン 44.7 g (0.48 モル) をメタノール 100 ml に溶解後、1-ブロモエタン 62.8 g (0.58 モル) を滴下し、室温で 1 時間攪拌、濃縮後、4-メチル-N-エチルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。この 4-メチル-N-エチルピリジニウムブロマイドと  $\text{HBF}_4$  水溶液を実施例 1 と同様の方法で処理して、MEPB の白色結晶 85.1 g を得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 1.6 (t,  $-\text{CH}_3$ ), 2.8 (s,  $-\text{CH}_3$ ), 4.6 (q,  $-\text{NCH}_2-$ ), 8.1~8.9 (m, ピリジン環 4H), IR:  $\text{BF}_4^-$  ( $1050\sim1100\text{cm}^{-1}$ ), 元素分析 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{BF}_4$ , 計算値 (C: 46.0, H: 5.8, N: 6.7), 実測値 (C: 46.1, H: 6.1, N: 6.3)), 融点 83.0℃, 熱分解点 (TGA 観測) 291.5℃。

#### [0030] (実施例6)

N-メチルピリジニウム  $\text{BF}_4$  (MPB と略する) の合成

ピリジン 41.0 g (0.52 モル) をメタノール 100 ml に溶解し、ヨウ化メチル 74.0 g (0.52 モル) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、濃縮後、N-メチルピリジニウムアイオダイドの白色結晶を得た。この N-メチルピリジニウムアイオダイドと  $\text{HBF}_4$  水溶液を実施例 1 と同様の方法で処理して、MPB の粘調な液体 68.1 g を得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 4.4 (s,  $-\text{NCH}_3$ ), 8.1~8.8 (m, ピリジン環 5H), IR:  $\text{BF}_4^-$  ( $1050\sim1100\text{cm}^{-1}$ ), 元素分析 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}\cdot\text{BF}_4$ , 計算値 (C: 39.8, H: 4.5, N: 7.7), 実測値 (C: 40.1, H: 4.7, N: 7.5)), 融点 18.3℃, 熱分解点 (TGA 観測) 277.9℃。

#### [0031] (実施例7)

2-メトキシ-N-メチルピリジニウム  $\text{BF}_4$  (MMPB と略する) の合成

2-メトキシピリジン 56.6 g (0.52 モル) をメタノール 100 ml に溶解し、ヨウ化メチル 74.0 g (0.52 モル) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、濃縮後、2-メトキシ-N-メチルピリジニウムアイオダイドの白色結晶を得た。この 2-メトキシ-N-メチルピリジニウムアイオダイドと  $\text{HBF}_4$  水溶液を実施例 1 と同様の方法で処理して、MMPB の結晶 72.60 g を得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 3.8 (s,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.4 (s,  $-\text{NCH}_3$ ), 8.1~8.8 (m, ピリジン環 4H), IR:  $\text{BF}_4^-$  ( $1050\sim1100\text{cm}^{-1}$ )。

#### [0032] (実施例8)

N-エチルピリジニウム  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (EPCF と略する) の合成

N-エチルピリジニウムブロマイド 100.0 g (0.53 モル) を  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  87.04 g (0.58 モル) の 30% 水溶液に溶解し、水浴中にて 30%  $\text{H}_2\text{O}$  水 36.2 g (0.319 モル) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。エバポレータで  $\text{Br}_2$  を除去した後、水 100 ml を加えて濃縮し、さらにトルエンを加えて共沸させ水分を除去した。IPA を加え再結晶し、白色結晶 94.2 g を得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 1.6 (t,  $-\text{CH}_3$ ), 4.6 (q,  $-\text{NCH}_2-$ ), 8.1~8.9 (m, ピリジン環 5H), 元素分析 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ , 計算値 (C: 35.2, H: 3.7, N: 5.1), 実測値 (C: 35.3, H: 3.5, N: 4.8)), 融点 63.0℃, 熱分解点 (TGA 観測) 278.5℃。

#### [0033] (実施例9)

N-プロピルピリジニウム  $\text{ClO}_4$  (BPCL と略する) の合成

100.0 g (0.53 モル) の N-プロピルピリジニウムブロマイドを  $\text{HClO}_4$  58.3 g (0.58 モル) の 30% 水溶液に溶解し、水浴中にて 30%  $\text{H}_2\text{O}$  水 36.2 g (0.319 モル) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。エバポレータで  $\text{Br}_2$  を除去した後、水 100 ml を加えて濃縮し、さらにトルエンを加えて共沸させ水分を除去した。IPA を加え再結晶し、白色結晶 76.8 g を得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒、DSS 基準で単位は ppm) : 0.9 (t,  $-\text{CH}_3$ ), 2.1 (m,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.6 (s,  $-\text{NCH}_2-$ ), 8.1~8.8 (m, ピリジン環 5H), 元素分析 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{ClO}_4$ , 計算値 (C: 43.4, H: 5.5, N: 6.3), 実測値 (C: 43.5, H: 5.2, N: 6.3))

1) )、融点60.3℃、熱分解点(TGA観測)267.5℃。

【0034】(実施例10)

N-ブチルピリジニウムBF<sub>4</sub> (BPBと略する)の合成

79.0g (1.00モル)のピリジンをメタノール200mlに溶解し、N-プロモブタン150.7g

(1.10モル)を滴下し、室温で1時間攪拌し、濃縮後、N-ブチルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。このN-ブチルピリジニウムブロマイドとHBF<sub>4</sub>水溶液を実施例1と同様の方法で処理して、BPBの粘調な液体141.3gを得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O溶媒、DSS基準で単位はppm) : 0.9 (s, -CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, -CH<sub>2</sub>-), 2.0 (m, -CH<sub>2</sub>-), 4.6 (s, -NC H<sub>2</sub>-), 8.1~8.9 (m, ピリジン環5H)、IR: BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (1050~1100cm<sup>-1</sup>)、元素分析 (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N・BF<sub>4</sub>、計算値(C:48.5, H:6.3, N:6.3)、実測値(C:48.4, H:6.6, N:6.1))、融点8.5℃、熱分解点(TGA)302.5℃。

【0035】(実施例11)

3-フェニル-N-ブチルピリジニウムBF<sub>4</sub> (PBPBと略する)の合成

\*78g (0.50モル)の3-フェニルピリジンをメタノール100mlに溶解し、N-プロモブタン75.3g (0.55モル)を滴下し、室温で1時間攪拌し、濃縮後、3-フェニル-N-ブチルピリジニウムブロマイドの白色結晶を得た。この3-フェニル-N-ブチルピリジニウムブロマイドとHBF<sub>4</sub>水溶液を実施例1と同様の方法で処理して、PBPBの粘調な液体65.3gを得た。これが目的物であることは以下の分析から確認した。

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O溶媒、DSS基準で単位はppm) : 0.9 (s, -CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, -CH<sub>2</sub>-), 2.0 (m, -CH<sub>2</sub>-), 4.6 (s, -NC H<sub>2</sub>-), 7.0~8.8 (m, 芳香環9H)、IR: BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (1050~1100cm<sup>-1</sup>)

【0036】(実施例12)

プロピレンカーボネート(PCと略する)系非水電解液の調製

実施例1~11で合成した各ピリジニウム塩を加熱乾燥後、脱水精製したPCにアルゴン雰囲気中で各2.0mol/Lの溶液を100ccずつ調製した。各電解液の含水率、25℃での粘度(B型粘度計)及び25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定し、結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

電解質/PC系電解液の特性

塩	含水率 (ppm)	粘度(cps) 25℃	イオン伝導度(mS/cm) 25℃	イオン伝導度(mS/cm) -20℃
1. EPB	30	5.4	18.0	2.9
2. PPB	35	6.5	16.4	2.3
3. CEPB	35	5.5	17.7	2.8
4. BEPB	30	5.7	17.5	2.7
5. MEPB	35	5.8	17.4	2.6
6. MPB	35	5.9	16.1	1.9
7. MMPB	30	6.2	16.7	2.2
8. EPBF	35	5.8	17.3	2.5
9. BPCL	35	5.7	17.4	2.5
10. BPB	30	7.7	14.0	2.2
11. PBPB	30	8.1	13.5	2.3

【0038】(実施例13)

エチレンカーボネート(ECと略する)/PC混合系非水電解液の調製

実施例1~11で合成した各ピリジニウム塩を加熱乾燥後、脱水精製したEC+PC混合溶媒(重量比1:1)にアルゴン雰囲気中で各2.0mol/Lの溶液を10

0ccずつ調製した。各電解液の含水率、25℃での粘度(B型粘度計)及び25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定し、結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

## 電解質/EC+PC混合系電解液の特性

塩	含水率 (ppm)	粘度 (cps) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) -20℃
1. EPB	25	4.9	21.5	3.5
2. PPB	35	5.8	19.5	2.8
3. CEPB	30	5.0	21.3	3.2
4. BEPB	30	5.2	21.0	3.2
5. MEPB	35	5.2	20.9	3.1
6. MPB	25	5.3	19.0	2.3
7. MMPB	25	5.6	20.0	2.7
8. EPCF	35	5.2	20.8	3.0
9. BPCL	35	5.1	20.8	3.1
10. BPB	30	6.9	17.5	2.5
11. PBPB	30	7.3	14.8	2.5

## 【0040】(実施例14)

## アルミナ含有有機電解液の調製

実施例13で調製した電解液と同様のものを再度各100ccずつ調製し、これにさらに1000℃、3時間熱処理した $\gamma$ -アルミナ微粒子(商品名:アルミニウムオキサイドC、デグサ社製、平均粒子径0.013 $\mu$ m、BET比表面積100m<sup>2</sup>/g)2.0gをアルゴン雰囲気中、室温で添加後、攪拌混合して、各種アルミナ含\*

\*有(約2wt%)のPC+EC混合(重量比1:1)系

2.0mol/L電解液を調製した。各々の電解液の含水率、25℃での粘度(B型粘度計)、及び25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定し、結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

## 電解液/EC+PC混合系電解液の特性

塩	含水率 (ppm)	粘度 (cps) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) -20℃
1. EPB	10	35.1	21.2	3.4
2. PPB	5	36.0	19.2	2.7
3. CEPB	15	35.3	20.7	3.1
4. BEPB	10	35.5	20.0	3.1
5. MEPB	15	35.2	20.3	3.0
6. MPB	5	35.3	18.8	2.2
7. MMPB	5	35.7	19.4	2.5
8. EPCF	15	35.5	20.2	2.9
9. BPCL	10	35.4	20.1	3.0
10. BPB	10	37.4	17.2	2.4
11. PBPB	10	37.3	15.5	2.6

## 【0042】(実施例15)

## EPB/PC系電解液の調製

実施例1で合成したEPBを用いて、任意濃度のPC系電解液を各100ccずつ調製した。各々の電解液の含水率、25℃での粘度(B型粘度計)及び25℃、-20℃

※0℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

## EPB/PC系電解液の特性

濃度 (mol/L)	含水率 (ppm)	粘度 (cps) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) 25℃	イオン伝導度 (mS/cm) -20℃
1. 0	30	3.7	13.8	2.8
1.5	35	4.5	15.5	2.9
2.0	30	5.4	18.0	2.9
2.5	30	6.8	19.0	2.6
3.0	35	8.3	18.9	1.6
3.5	35	10.0	18.2	1.4
4.0	40	12.7	17.8	1.2
4.5	40	16.0	16.5	1.1

## 【0044】(実施例16)

## 電解液のMg/AI複合酸化物による調製

実施例1で合成したEPBを用いて、実施例13と同様に2.0mol/L濃度のPC+EC混合系(重量比1:1)電解液を100cc調製した。ついで実施例14と同様にして、500℃で5時間熱処理したMg/AI 50

I複合酸化物微粒子(ハイドロタルサイト、商品名キョーワードKW2200、協和化学製、平均粒子径1.0 $\mu$ m、BET比表面積135m<sup>2</sup>/g)を2g添加した。この電解液の含水率は5ppmで、25℃での粘度(B型粘度計)は50cpsであった。また、25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定

したところ、それぞれ  $21.0 \times 10^{-3}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0045】（実施例17）

##### 炭素電極（a）の製造

電気二重層コンデンサ用に水蒸気附活処理した椰子から活性炭（平均粒径  $28 \mu\text{m}$ 、平均細孔径  $17.3 \text{ \AA}$ 、BET比表面積  $1665 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とテフロン粉末の重量比  $9.0:1.0$  の混合物に過剰のトルエン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をアルミ箔（ $25 \mu\text{m}$ ）上に  $15 \text{ mm}$  の大きさに約  $200 \mu\text{m}$  の厚さに塗布、成型した。約  $100^\circ\text{C}$  で  $10$  時間真空乾燥し、炭素電極（ $29.9 \text{ mg}$ ）を得た。

#### 【0046】（実施例18）

##### 炭素電極（b）の製造

電気二重層コンデンサ用に水蒸気附活処理したフェノール樹脂焼成体（平均粒径  $15 \mu\text{m}$ 、平均細孔径  $18.5 \text{ \AA}$ 、BET比表面積  $1829 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とテフロン粉末の重量比  $9.0:1.0$  の混合物に過剰のトルエン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をアルミ箔（ $25 \mu\text{m}$ ）上に  $15 \text{ mm}$  の大きさに約  $200 \mu\text{m}$  の厚さに塗布、成型した。約  $100^\circ\text{C}$  で  $10$  時間真空乾燥し、炭素電極（ $32.2 \text{ mg}$ ）を得た。

#### 【0047】（実施例19）

##### 炭素電極（c）の製造

電気二重層コンデンサ用に水蒸気附活処理したフェノール樹脂焼成体（平均粒径  $14 \mu\text{m}$ 、平均細孔径  $16.5 \text{ \AA}$ 、BET比表面積  $1475 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とテフロン粉末\*

##### 電気二重層コンデンサの特性

試作品番号	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-1	957	766	728
b-1	1280	1088	1034
c-1	914	685	651

#### 【0050】（実施例21）

##### コイン型電気二重層コンデンサの製造、評価

実施例13の表2の5で示したMEPB/PC+EC混合系電解液を用いた以外は、実施例20と同様に実施例17～19で製造した炭素電極（a）、（b）及び（c）を用いてコイン型電気二重層コンデンサ（a-

2、b-2、c-2）を得た。これらのコンデンサを、※40

##### 電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-2	958	780	760
b-2	1283	1128	1094
c-2	920	705	678

#### 【0052】（実施例22）

##### コイン型電気二重層コンデンサの製造、評価

実施例13の表2の7で示したMMPB/PC+EC混合系電解液を用いた以外は実施例20と同様に実施例1

\*の重量比  $9.0:1.0$  の混合物に過剰のトルエン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をアルミ箔（ $25 \mu\text{m}$ ）上に  $15 \text{ mm}$  の大きさに約  $200 \mu\text{m}$  の厚さに塗布、成型した。約  $100^\circ\text{C}$  で  $10$  時間真空乾燥し、炭素電極（ $33.9 \text{ mg}$ ）を得た。

#### 【0048】（実施例20）

##### コイン型電気二重層コンデンサの製造、評価

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例17で製造した炭素電極（a）に実施例12の表1の1で示したEPB/PC系電解液を含浸させた電極を2個用意した。次に、ポリテトラフルオロエチレン製マイクロポラスフィルム（ $16 \text{ mm}$  の開孔率約  $65\%$ 、厚み  $25 \mu\text{m}$ ）に前記EPB/PC系電解液を含浸したものを一方の電極に貼り合わせ、さらにもう一枚の電極をはり合わせ、 $2016$  コイン型缶（直径  $20 \text{ mm}$ 、厚み  $1.6 \text{ mm}$ ）に封印し、コイン型電気二重層コンデンサ（試作品番号 a-1）を得た。さらに、実施例18、19で製造した炭素電極（b）と（c）をそれぞれ用いて、上記炭素電極（a）を用いたと同様にして、コイン型電気二重層コンデンサ（b-1およびc-1）を得た。これらのコンデンサを、作動電圧  $0 \sim 2.1 \text{ V}$ 、電流  $0.35 \text{ mA}$ 、 $3.5 \text{ mA}$  で充放電を行なった場合の各最大放電容量及び  $3.5 \text{ mA}$  で充放電を  $100$  回繰り返した後の放電容量は表5のごとくになった。

#### 【0049】

##### 【表5】

※作動電圧  $0 \sim 2.1 \text{ V}$ 、電流  $0.35 \text{ mA}$ 、 $3.5 \text{ mA}$  で充放電を行なった場合の各最大放電容量及び  $3.5 \text{ mA}$  で充放電を  $100$  回繰り返した後の放電容量は表6のごとくになった。

#### 【0051】

##### 【表6】

7～19で製造した炭素電極（a）、（b）及び（c）を用いてコイン型電気二重層コンデンサ（a-3、b-3、c-3）を得た。これらのコンデンサを、作動電圧  $0 \sim 2.1 \text{ V}$ 、電流  $0.35 \text{ mA}$ 、 $3.5 \text{ mA}$  で充放電

を行なった場合の各最大放電容量及び3.5mAで充放電を100回繰り返した後の放電容量は表7のごとくになった。  
\* [0053] [表7]

## 電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-3	970	824	810
b-3	980	833	816
c-3	830	664	631

[0054] (実施例23)

コイン型電気二重層コンデンサの製造、評価

実施例14の表3の1で調製したアルミナ含有EPB/PC+EC混合系電解液を用いた以外は、実施例20と同様に実施例17~19で製造した炭素電極(a)、

(b)及び(c)を用いてコイン型電気二重層コンデンサ(a-4、b-4、c-4)を得た。これらのコンデ※

10※ンサを、作動電圧0~2.1V、電流0.35mA、

3.5mAで充放電を行なった場合の各最大放電容量及び3.5mAで充放電を100回繰り返した後の放電容量は表8のごとくになった。

[0055]

[表8]

## 電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-4	930	790	783
b-4	1216	1033	1023
c-4	910	774	766

[0056] (実施例24)

コイン型電気二重層コンデンサの製造、評価

実施例15の表4の5で調製した2.5mol/L EPB/PC系電解液を用いた以外は実施例20と同様に実施例17~19で製造した炭素電極(a)(b)

(c)を用いてコイン型電気二重層コンデンサ(a-5、b-5、c-5)を得た。これらのコンデンサを、★

★作動電圧0~2.1V、電流0.35mA、3.5mA

で充放電を行なった場合の各最大放電容量及び3.5mAで充放電を100回繰り返した後の放電容量は表9のごとくになった。

[0057]

[表9]

## 電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-5	935	822	790
b-5	1221	1050	1008
c-5	905	769	730

[0058] (比較例1)

ビリジニウム塩電解液濃度依存性の比較

実施例1で合成したEPBを用いて、実施例15と同様に低濃度品(0.4mol/L)および高濃度品(6.0mol/L)のPC系電解液を各100ccずつ調製

し、各々の電解液の含水率、25℃での粘度(B型粘度☆ [0059] [表10]

☆計)及び25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した。その結果、表10に示すような値になり、本発明の電解質濃度範囲における特性(表4)と比べて大きな違いを生じた。

## EPB/PC系電解液の特性

濃度	含水率 (ppm)	粘度 (cP)		イオン伝導度 (mS/cm)	
		25℃		25℃	-20℃
低濃度	0.4	30	3.3	11.8	2.7
高濃度	6.0	60	41.0	7.0	測定不可

[0060] (比較例2)

比較例1中の電解液を備えたコイン型電気二重層コンデンサの評価

表10中のEPB/PC系電解液の各濃度品を用いた以外は、実施例20と同様な方法、および実施例17~19で製造した炭素電極(a)、(b)、(c)を用い

て、コイン型電気二重層コンデンサ（a-C1、b-C1、c-C1、a-C2、b-C2、c-C2）を製作した。これらのコンデンサを作動電圧0～2.1V、電流0.35mAおよび3.5mAで充放電を行なった時の各最大放電容量を、また3.5mAで充放電を100回繰り返した後の放電容量を表11に示した。低濃度品\*

電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ 試作番号	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
低濃度	a-C1	534	451
	b-C1	528	461
	c-C1	480	415
高濃度	a-C2	668	483
	b-C2	636	456
	c-C2	648	473

【0062】（比較例3）

非ビリジニウム塩電解液の特性

非ビリジニウム塩電解液の利用を開示している特開昭61-204927号公報を参考に、該電解液の特性を比較した。まず、電解質として高純度テトラエチルアンモニウムBF<sub>4</sub>（TEABと略する。橋本化成製）を選び、脱水精製したPCにアルゴン雰囲気中で溶解し、濃度1.5mol/Lの溶液を100cc調製した。前記実施例と同じく、このTEAB/PC系電解液における25℃および-20℃のイオン伝導度（インピーダンス法）を調べたところ、15.6mS/cmと1.5mS/cmであった。この値は、表1記載の本発明のビリジニウム電解液と比べて、それぞれイオン伝導度が小さかった。

【0063】（比較例4）

※

電気二重層コンデンサの特性

コンデンサ	最大容量 (mF)		100サイクル後 (mF)
	0.35mA	3.5mA	3.5mA
a-R1	668	569	550
b-R1	872	741	730
c-R1	646	549	533

【0065】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサ用電解液は、非水溶媒への溶解性が高く、安定性の良好なビリジニウム塩系電解質塩を0.5mol/L以上、5mol/L以下で含んでいるために、低温環境でも高いイオン伝導度を示す。また、該電解質塩は電気二重層コンデンサ炭素電極への二重層形成能力が高く、電気化学的、熱的にも安定である。また、本発明では高比表面積で低含水率の無機酸化物微粒子を添加または該無機酸化物微粒子で処理することにより不純物の少ない電解液を与えることもできるため、電気二重層コンデンサ用の安定な電解液を作ることができる。本発明の電気二重層コンデンサは、該電解液を用いているために、使用電圧範囲が広

\*は、イオン濃度が不足し、容量、サイクル寿命が悪い。高濃度品は、イオン伝導度が低下し、容量が低く高電流での容量低下も大きい。

【0061】

【表11】

※非ビリジニウム塩電解液を備えたコイン型電気二重層コンデンサの評価

比較例3で調製した1.5mol/L濃度のTEAB/PC系電解液を用いた以外は、実施例20と同様の方法、および実施例17～19で製造した炭素電極

20 (a)、(b)、(c)を用いて、コイン型電気二重層コンデンサ（a-R1、b-R1、c-R1）を製作した。これらのコンデンサを作動電圧0～2.1V、電流0.35mAおよび3.5mAで充放電を行なった時の各最大放電容量を、また3.5mAで充放電を100回繰り返した後の放電容量を、表12に示した。表中のごとく本発明のもの（表5）に比べ、低容量であった。

【0064】

【表12】

く、高容量かつ取り出し電流が大きく、温度特性が良好で、高寿命、高信頼性、高性能の電気二重層コンデンサを提供することができる。

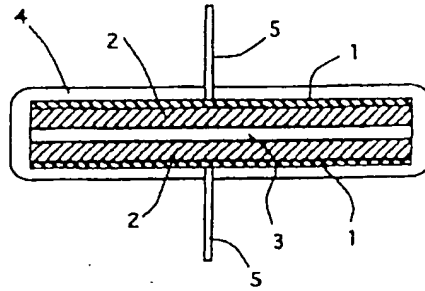
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の電気二重層コンデンサの構成図である。

【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 分極性電極
- 3 イオン伝導層
- 4 絶縁性樹脂封止剤
- 5 リード線

【図 1】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 福永 宏史  
千葉県千葉市緑区大野台 1 丁目 1 番 1 号  
昭和電工株式会社総合研究所内